POROUS SHEET SILICATE AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2000128521 (A)

- 3F2000120021 (A

2000-05-09

Also published as:

Publication date:

KURODA KAZUYUKI; MAEJIMA KUNIAKI; MIYABE SHINSUKE

Applicant(s):

Inventor(s):

KURODA KAZUYUKI; NIPPON CHEMICAL IND

Classification:

- international: B01J20/10; C01B33/44; B01J20/10; C01B33/00; (IPC1-

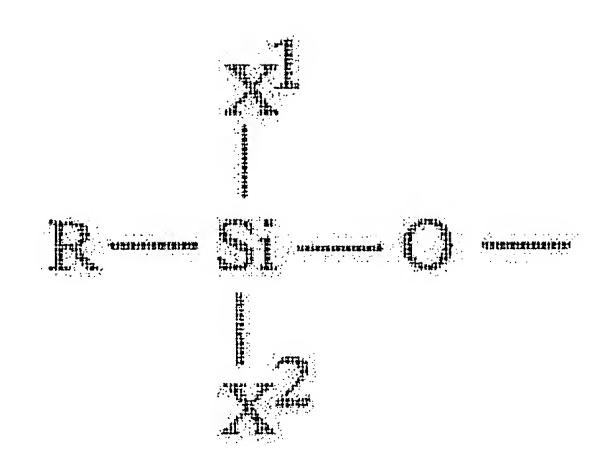
7): C01B33/44; B01J20/10

- European:

Application number: JP19980298534 19981020 **Priority number(s):** JP19980298534 19981020

Abstract of JP 2000128521 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silicate having alcohol adsorptivity realized by combining or coordinating alkyl groups having a specified number of carbon atoms and silyl groups having hydroxyl groups between the layers of a sheet silicate. SOLUTION: An alkyl group having 6 to 20 carbon atoms in a straight chain and a silyl group having one or two hydroxyl groups are combined or coordinated between the layers of a sheet silicate. The silyl group is expressed by the formula, wherein R is 6-20C alkyl; X1 is a hydroxyl group; X2 is a hydroxyl group, halogen, <2C alkoxy or 1-8C alkyl group. As the sheet silicate, for example, magadiite, kanemite, KHSi2O5 and makatite are used.; In the production process, quaternary alkylammonium is introduced by the ion exchange method to the sheet silicate, and then the quaternary alkylammonium is exchanged in a soln. containing bi- or trifunctional alkylsilane to combine or coordinate a silane compd. Then the halogens and alkoxy group in the alkylsilane are changed into silanols.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-128521 (P2000-128521A)

(43)公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

 \mathbf{F} I

テーマコート*(参考)

C01B 33/44

B 0 1 J 20/10

C01B 33/44

4G066

B 0 1 J 20/10

C 4G073

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-298534

(22) 出願日

平成10年10月20日(1998.10.20)

特許法第30条第1項適用申請有り

(71)出願人 598144535

幸一 田黒

東京都中野区鷺宮4-4-7

(71)出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

(72)発明者 黒田 一幸

東京都中野区鷺宮4-4-7

(72)発明者 前島 邦明

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化

学工業株式会社研究開発本部内

(74)代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外6名)

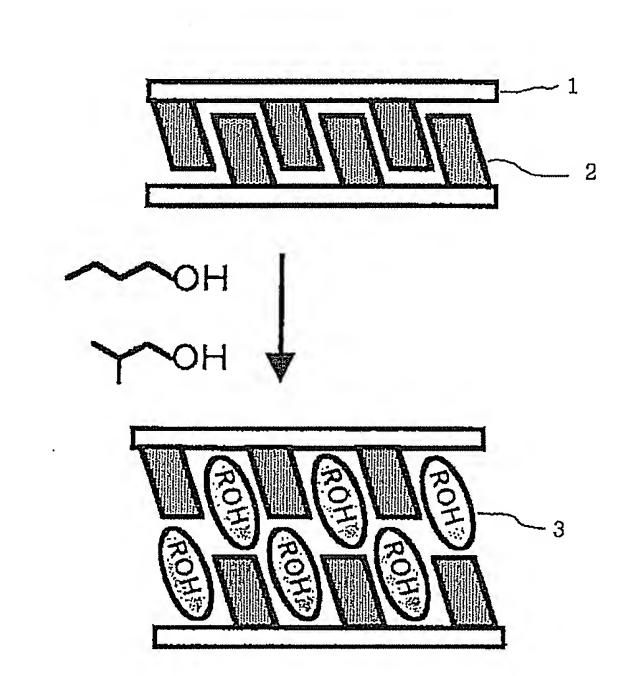
最終頁に続く

多孔質層状珪酸及びその製造方法 (54) 【発明の名称】

(57)【要約】

アルコールに対する吸着能を有する多孔質層 【課題】 状珪酸及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 層状珪酸の層間に、直鎖部分の炭素数が 6から20のアルキル基1個と1ないし2個の水酸基を 有するシリル基が結合又は配位している多孔質層状珪 酸。さらにこの製造方法として、層状珪酸の層状中に一 般式RSiXg- 、Y。で表されるシラン化合物を結合 又は配位させ、次いで水又は水・有機溶剤混合液中で、 アルキルシランの残存X基をシラノール化させることに よる多孔質層状珪酸の製造方法も記述する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状珪酸の層間に、直鎖部分の炭素数が 6から20のアルキル基1個と1ないし2個の水酸基を 有するシリル基が結合又は配位していることを特徴とす る多孔質層状珪酸。

1

直鎖部分の炭素数が6から20のアルキ 【請求項2】 ル基1個と1ないし2個の水酸基を有するシリル基は、 下記一般式(1):

[化1]

(式中、Rは炭素数6~20のアルキル基、X¹は水酸 基、X² は水酸基又はハロゲン又は炭素数2以下のアル コキシ基又は炭素数1から8のアルキル基から選ばれる 1種以上である)で表されるシリル基である請求項1記 載の多孔質層状珪酸。

層状珪酸は、カネマイト、KHSi2〇 【請求項3】 5、マカタイト、マガディアイト、ケニヤアイト由来の ものである請求項1又は2記載の多孔質層状珪酸。

【請求項4】 直鎖部分の炭素数が6から20のアルキ ル基1個と1ないし2個の水酸基を有するシリル基を層 状珪酸の化学式量当たり1~2個結合又は配位している ことを特徴としている請求項1ないし3のいずれか1項 に記載の多孔質層状珪酸。

【請求項5】 アルコールに対する選択的吸着能を有す る請求項1ないし4のいずれか1項に記載の多孔質層状 30 珪酸。

【請求項6】 層状珪酸塩に第4級アルキルアンモニウ ム塩、アルキルアミン又はアルキルホスホニウム塩をイ オン交換により導入する第一工程、

次いで一般式(2): R SiX_{3-a}Y_a

(R は炭素数6~20個のアルキル基、Xはハロゲン 又は炭素数2以下のアルコキシ基、Yは炭素数1から8 のアルキル基を示し、aはOまたは1)で表される2な いし3官能性のアルキルシラン含有溶液中で、第4級ア ルキルアンモニウム塩、アルキルアミン又はアルキルホ 40 スホニウム塩と交換反応させて層状珪酸の層状中にシラ ン化合物を結合又は配位させる第二工程、

次いで水又は水・有機溶剤混合液中で、2ないし3官能 性アルキルシランの残存X基(Xは前記と同義を示す) をシラノール化させる第三工程を行い、多孔質層状珪酸 を得ることを特徴とする多孔質層状珪酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質層状珪酸及

明は、層状珪酸の層間に、直鎖部分の炭素数が6から2 0のアルキル基1個と1ないし2個の水酸基を有するシ リル基が結合又は配位してなり、アルコールを選択的に 吸着する多孔質層状珪酸及びその製造方法に関するもの である。

[0002]

(2)

【従来の技術】層状結晶(ホスト)の層間に原子、分 子、イオン(ゲスト)を挿入(インターカレーション: intercalation)して層間化合物とすることは、従来よ 10 り良く知られている。ホストとゲストの種類の組み合わ せの多様なことから、層間化合物には極めて多種類の物 質が知られている。層状結晶としては、珪酸塩もその一 つであり、モンモリロナイトやカオリナイトのような層 状粘土鉱物、マガディアイトやケニヤアイトのような構 造にA1を含まない層状珪酸又は層状珪酸塩などが知ら れている。

【0003】とれらの層状化合物は、ゲスト種のインタ カーレションによって物性の変化、制御が期待でき、新 しい機能発現の可能性を有しており、注目を集めてい る。特に、層状珪酸あるいは層状珪酸塩は、その構造に Alが含まれずSiO2のユニットだけで構成されてお り、また層表面にシラノール基(≡Si-O-H)が存 在する。これらの点から層状粘土鉱物とは異なり、本発 明者らは以前より注目をしてきた。

【0004】本発明者らは以前より、層表面のシラノー ル基に着目し、有機誘導体型層間化合物を合成してき た。シラノール基の活性水素をトリメチルシリル基で修 飾することであり、反応式は以下のようである。

[0005]

【化2】 $\equiv Si-O-H+C1Si(CH_s)_s$ $Si-O-Si(CH_3)_3+HC1$

【0006】また、その他のシリル化剤をインタカレー トするために、アルキルアンモニウム型の層状珪酸有機 層間化合物を合成し、これをアルキルトリメチルクロロ シランやアルキルジメチルジクロロシランでシリル化す る方法を提案している (Reactivity of Solids, 5, 167 (1988)。また、一方、従来アルコールの分離方法とし ては、様々研究されているが、主に結晶性アルミノシリ ケートを用いるもので、例えば炭素数8ケからなる芳香 族異性体を分離する方法(特開昭52-87123号公 報)、パラクレゾールを分離する方法(特開昭51-1 08025号公報)、アルコールの吸着分離法(特開昭 58-216132号公報)、選択吸着による多価アル コールの分離(特開昭60-87234号公報)などが 提案されている。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問 題に鑑み、選択的なアルコール吸着能を有する新規層状 珪酸を開発してきたところ、層状珪酸塩よりアルキルオ びその製造方法に関するものである。更に詳しくは本発 50 ニウム型の層状珪酸有機層間化合物を合成し、これをア 3

ルキルトリクロロシラン等の2ないし3官能性アルキルシランでシリル化し、次いで水又は水-有機溶剤混合液でシラノール化することにより得られる多孔質層状珪酸がアルコールを選択的に吸着することを見出し、発明を完成させた。

[0008]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、その第1は、層状珪酸の層間に、直鎖部分の炭素数が6から20のアルキル基1個と1ないし2個の水酸基を有するシリル基が結合又は配位していることを特徴とする多孔 10質層状珪酸を提供するものである。また本発明の第2は、層状珪酸塩に第4級アルキルアンモニウム塩、アルキルアミン又はアルキルホスホニウム塩をイオン交換により導入する第一工程、

次いで一般式(2): R SiX_{3-a}Y_a

(R は炭素数6~20個のアルキル基、Xはハロゲン 又は炭素数2以下のアルコキシ基、Yは炭素数1から8 のアルキル基を示し、aは0または1)で表される2ないし3官能性のアルキルシラン含有溶液中で、第4級アルキルアンモニウム塩、アルキルアミン又はアルキルホ 20 スホニウム塩と交換反応させて層状珪酸の層状中にシラン化合物を結合又は配位させる第二工程、次いで水又は水・有機溶剤混合液中で、2ないし3官能性アルキルシランの残存X基(Xは前記と同義を示す)をシラノール化させる第三工程を行い、多孔質層状珪酸を得ることを特徴とする多孔質層状珪酸の製造方法を提供するものである。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明の多孔質層状珪酸は、新規化合物である。係る多孔質層状珪酸は、層状珪酸塩の層間に、直鎖部分の炭素数が6から20のアルキル基1個と1ないし2個の水酸基を有するシリル基が結合又は配位しているものである。係る直鎖部分の炭素数が6から20のアルキル基1個と1ないし2個の水酸基を有するシリル基は、下記一般式(1):

[0010] [化3]

$$\begin{array}{c}
X^1 \\
| \\
R \longrightarrow Si \longrightarrow O \longrightarrow \\
| \\
X^2
\end{array}$$

【0011】(式中、Rは炭素数6~20のアルキル基、X¹ は水酸基、X² は水酸基又はハロゲン又は炭素数2以下のアルコキシ基又は炭素数1から8のアルキル基から選ばれる1種以上である)で表される有機基である。Rは、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖状のアルキル基が好ましく、X² は水酸基

又はハロゲンが好ましい。

【0012】多孔質層状珪酸の原体となる層状珪酸塩は、カネマイト(NaHSi₂O₅・3H₂O)、KHSi₂O₅、マカタイト(Na₂Si₄O₈・xH₂O)、マガディアイト(Na₂Si₁4O₂8・xH₂O)、マガディアイト(K₂Si₂0O₄1・xH₂O)、ケニヤアイト(K₂Si₂0O₄1・xH₂O)であるが、好ましくはマガディアイトである。

【0013】図1に本発明の多孔質層状珪酸の形態の模式図を示す。

【0014】本発明の多孔質層状珪酸の有機修飾量であるシリル化量は、直鎖部分の炭素数が6から20のアルキル基1個と1ないし2個の水酸基を有するシラン化合物を層状珪酸の化学式量当たり1~2個である。とこで言う層状珪酸の化学式量とは、前記珪酸塩の組成式からイオン交換カチオンを除いたもので、例えばカネマイトであれば組成式がNaHSi2O5・3H2Oであるから、化学式量はSi2O5・3H2Oで定義され、同様にして、マガディアイトではSi2O041・xH2Oであり、ケニヤアイトではSi2O041・xH2Oである。

【0015】前記の多孔質層状珪酸は、例えば上記の構造モデル図(1)の単位層の複数個の積み重ねで構成されるものである。上記、多孔質層状珪酸は、アルコールに対して吸着能を有している。吸着するアルコールは、例えばnーブタノール、nープロパノール、nーヘキサノール、nーオクタノール、nーデカノール、nードデカノール、2ーメチルプロパノール等のアルコールである。この機序を示すモデル図を図2に示す。これは例えばnーオクタンなどの炭化水素中に含まれるアルコールを吸着分離することなどに利用することができる。

【0016】図2において、1は層状珪酸、2は修飾したシリル基、3は吸着されたn-アルコールである。図2から判るように、層状珪酸とアルコールのOH基が向い合ってシリル基とアルコールのアルキル基が配列するため強い吸着が起こるものと推定される。

【0017】すなわち、本発明の多孔質層状珪酸を用いると2-メチルプロパノールと1-メチルプロパノール、n-ブタノールとt-ブタノールなどの異性体を容易に分離することが可能となる。アルコールの吸着は、

40 XRD、2 ⁸ Si-NMR, IR、CHN元素分析で確認することができる。本発明の多孔質層状珪酸の製造方法は、層状珪酸塩に第4級アルキルアンモニウム塩、アルキルアミン、又はアルキルホスホニウム塩をイオン交換により導入する第一工程、

次いで一般式(2): R SiX_{3-a}Y_a

(R は炭素数6~20個のアルキル基、Xはハロゲン 又は炭素数2以下のアルコキシ基、Yは炭素数1から8 のアルキル基を示し、aは0または1)で表され2ない し3官能性のアルキルシラン含有溶液中で第4級アルキ ルアンモニウム塩又はアルキルアミン、アルキルホスホ

6

ニウム塩と交換反応させて層状珪酸の層状中にシラン化合物を結合又は配位させる第二工程、次いで水又は水・有機溶剤混合液中で、2ないし3官能性アルキルシランの残存X基(Xは前記と同義を示す)をシラノール化させる第三工程を行い、多孔質層状珪酸を得ることを特徴とするものである。

【0018】第一工程で使用する第4級アルキルアンモ ニウム塩は、一般式(3): [R₄N] ⁺ [X] ⁻ (式中、Rは直鎖アルキル基、Xはハロゲンを示す。) で表される第4級テトラアルキルアンモニウム塩であ る。アルキルアミンは一般式(4): [RNH。] + [X] - (式中、Rは直鎖アルキル基、Xはハロゲ ンを示す。)で表されるアルキルアミン塩である。アル キルホスホニウムは、一般式(5): [R AP] † [X] C式中、Rは直鎖アルキル基、Xはハロゲ ンを示す。) で表されるアルキルホスホニウム塩であ る。前記一般式における直鎖アルキル基は、炭素数8~ 17が好ましい。本発明の目的には一般式(6): [R (CH₃)₃N]⁺ [X]⁻ (式中、Rは炭素数8~1 7のアルキル基、XはC1、Brを示す。)で示される 20 第4級アルキルトリメチルアンモニウムハライドが好適 に用いられる。

【0019】第一工程においては、層状珪酸塩のイオン交換可能なカチオンの大半を第4級アルキルアンモニウム塩、又はアルキルアミン、又はアルキルホスホニウム塩とイオン交換させればよい。その方法は、層状珪酸塩粉末の水性懸濁液を調製しておき、第4級アルキルアンモニウム塩、アルキルアミン、又はアルキルホスホニウム塩の水またはアルコール溶液等に分散させてイオン交換反応を行うものである。反応温度は、室温から50℃30で0.1~24時間撹拌した後、ろ過や沈降分離などの方法で分離し、必要に応じて洗浄と乾燥を行う。

【0020】第二工程は、第一工程で得られた有機層状 珪酸化合物に一般式(2) R SiXs(R は炭素数6~20個のアルキル基、Xはハロゲン又は炭素数2以下のアルコキシ基又は炭素数1から8のアルキル基を示す)で表される2ないし3官能性アルキルシラン溶液を加えて第4級アルキルアンモニウムイオン、アルキルアミン、又はアルキルホスホニウムイオンと置換反応させて層状珪酸の層状中にシラン化合物を結合又は配位させ 40る反応である。

【0021】一般式(2)の化合物 R SiXs- 2 Y は、例えばヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ヘキシルジクロロメチルシラン、ヘキシルジクロロメトキシシランなどが挙げられる。反応方法は、第一工程で得られた有機層状珪酸化合物の粉末又は水性懸濁体にオクチルトリクロロシラン等の2ないし3官能性アルキルシランの有機溶媒溶液を添加する。使用する有機溶媒は、2ないし3官能性アルキルシランが溶解すれば何れでもよい

が、例えばトルエン、ベンゼン、キシレン、アルコール 類等である。反応温度は特に限定はなく溶剤の沸点以下 でよく、窒素などの不活性雰囲気下がよいが、大気中で もよい。反応時間は温度により異なるが0.1~72時 間である。反応終了後、ろ過や沈降分離などの方法で分 離し、必要に応じて洗浄と乾燥を行う。

【0022】第三工程は、第二工程で得られた粉末又は水性懸濁体に水又は水と有機溶媒混合液を加えて反応させ、結合又は配位させた2ないし3官能性アルキルシランの残存X基(Xは前記と同義を示す)をシラノール化させるものである。水又は水・有機溶剤混合液中で室温で1時間~6日間撹拌させて、2ないし3官能性アルキルシランの残存X基をシラノール化することができる。反応終了後、多孔質層状珪酸を分離し、常法により乾燥して本発明の多孔質層状珪酸を得る。

[0023]

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に説明する が、とれらに限定されるものではない。

実施例1

20 マガディアイト(NazSi╷4〇zg・xHz〇)の 合成

J Ceramic Society of Japan, Vol.100, No.3, 326–331 (1992) に記載の方法でマガディアイトを合成した。すなわち、 SiO_2 が30%のコロイダルシリカ(日本化学工業株製品シリカドール30)200gと試薬級NaOH9.2g、水193gをオートクレーブに仕込み、150℃で48時間の水熱合成を行い、固形物を濾過水洗し、40℃で乾燥し、マガディアイト(Na2Siu4O28・ xH_2O)を得た。

【0024】第一工程:合成したマガディアイト10gを0.2Nのドデシルトリメチルアンモニウムクロライド(C12H2s(CHs)sNC1、以下DTMA-C1と記す)水溶液1000m1に分散させ、室温で24時間撹拌して、NaとDTMAをイオン交換させた。分散液より固体をろ過分離し水洗し乾燥した。得られた粉末はXRDによりd。o,がイオン交換前の1.5nmから2.8nmに拡大しており、また化学分析より(DTMA)1.8・Si14O28・xH2Oである有機層状珪酸化合物が得られたことを確認した。

0 【0025】第二工程:得られた有機層状珪酸化合物を 0.2Nのオクチルトリクロロシラン(C₈ H₁, S_i C₁₃)トルエン溶液100mlに分散させ、沸点の 温度で48時間還流加熱してシリル化反応を行った。反 応終了後、分散液より固体をろ過分離しアセトンで洗浄 した。

【0026】第三工程:第二工程で得られた2ないし3官能性アルキルシランを層状中に結合又は配位させた化合物を、水/アセトン(1:1)混合液100mlに分散させ室温で24時間反応させて2ないし3官能性ア ルキルシランの残存C1基をOH基に置換させた。反応

8

終了後、分散液より固体をろ過分離し水洗し乾燥して、本発明の多孔質層状珪酸粉末を得た。この粉末はXRDによりd。。」が2.2nmであり、元素分析によりN元素は存在しないことから、DTMAは3官能性アルキルシランに置換され、C元素量及びIRスペクトルの3690㎝ 「付近にOH基の吸収があることより、(C HI、SiO(2-n)/2(OH)n)」。8・Si」4〇28・xH2〇(nは1~2)である多孔質層状珪酸化合物が得られたことを確認した。この多孔質層状珪酸化合物は、n-オクタノールに浸漬するとオク 10タノールを強く吸着し、XRDで確認されるd。。」が3.2nmに広がった。しかしながら、この多孔質層状珪酸化合物をn-オクタンに浸漬するとd。。」に変化がなく、強い吸着はなかった。

【0027】実施例2

J Ceramic Society of Japan, Vol.100, No.3, 326–331 (1992) に記載の方法でケニヤアイトを合成した。すなわち、SiO2が30%のコロイダルシリカ(日本化学工業株製品シリカドール30)200gと試薬のKOH 15.1g、水193gをオートクレーブに仕込み、1 20 85℃で16時間の水熱合成を行い、固形物を濾過水洗し、40℃で乾燥し、Kーケニヤアイト(K2Si2。O41・xH2O)を得た。この粉末10gを0.2NのDTMA-C1水溶液1000m1に分散させ、室温で24時間撹拌して、KとDTMAをイオン交換させた。分散液より固体をろ過分離し水洗し乾燥した。得られた粉末はXRDによりd。。1がイオン交換前の2.0nmから3.5nmに拡大しており、また化学分析より(DTMA)1、7・Si2。O41・xH2Oである有機層状珪酸化合物が得られたことを確認した。30 100281次以で、有機層状珪酸化合物が得られたことを確認した。30

【0028】次いで、有機層状珪酸化合物を0.2Nのデシルトリメトキシシラン(C10H21Si(OCH3)、)3)エタノール溶液1000mlに分散させ、35%塩酸を滴下してpHを3.0とし、40℃で48時間撹拌を行い、シリル化反応を行った。反応終了後、分散液より固体をろ過分離し水/アセトン(1:1)混合液で洗浄した。この粉末はXRDによりdoonが3.0nmであり、元素分析によりN元素は存在しないことから、DTMAは3官能性アルキルシランに置換され、C元素量及びIRスペクトルの3690cm⁻¹付近にOH40基の吸収があることより、(C10H21SiO(2-n)/2(OH)n)1.4・Si20O41・xH2O(nは1~2)である多孔質層状珪酸化合物

[0029] 実施例3

が得られたことを確認した。

カリフォルニア産天然マガディアイトを用いた他は、実施例1と同様に行った結果、本発明の多孔質層状珪酸粉末を得た。この粉末はXRDによりdoon が2.2 nmであり、元素分析によりN元素は存在しないことから、DTMAは3官能性アルキルシランに置換され、C元素量及びIRスペクトルの3690 cm ¹ 付近にOH 基の吸収があることより、(Cont Ont Ont

(2-n)/2 (OH) n) $1.8 \cdot Si_{1.4}$ O28 · xH_2 O (nは $1\sim 2$) である多孔質層状珪酸化合物が得られたことを確認した。この多孔質層状珪酸化合物はn-tクタノールに浸漬するとd。n が3.2 n に広がりオクタノールを強く吸着したが、n-tクタンに浸漬するとd。n に変化がなく強い吸着はなかった。

【0030】比較例1、実施例1の0、2Nのオクチルトリクロロシラン(C。H₁、SiCl。)トルエン溶液1000m1を0、2Nのオクチルジメチルクロロシラン(C。H₁、Si(CH。)2Cl)トルエン溶液1000m1に代えた以外は実施例1と全く同じ方法で多孔質層状珪酸化合物を作成した。この粉末はXRDによりd。。」が2、3nmであり、元素分析によりN元素は存在しないことから、DTMAは1官能性アルキルシランに置換され、C元素量及びIRスペクトルの3690cm⁻¹付近にOH基の吸収がないことより、(C。H₁、(CH。)2Si)」。・Si」4O2。・xH₂OであるOH基を有しない多孔質層状珪酸化合物が得られたことを確認した。この多孔質層状珪酸化合物はn-オクタノールに浸漬するとd。。」が2、3nmのまま変化がなく強い吸着はなかった。

30 [0031]

(5)

【発明の効果】本発明は上記のように構成したので、層 状珪酸の層間に、直鎖部分の炭素数が6から20のアル キル基1個と1ないし2個の水酸基を有するシリル基が 結合又は配位してなり、アルコールに対する吸着能を有 する多孔質層状珪酸及びその製造方法を提供することが できる。

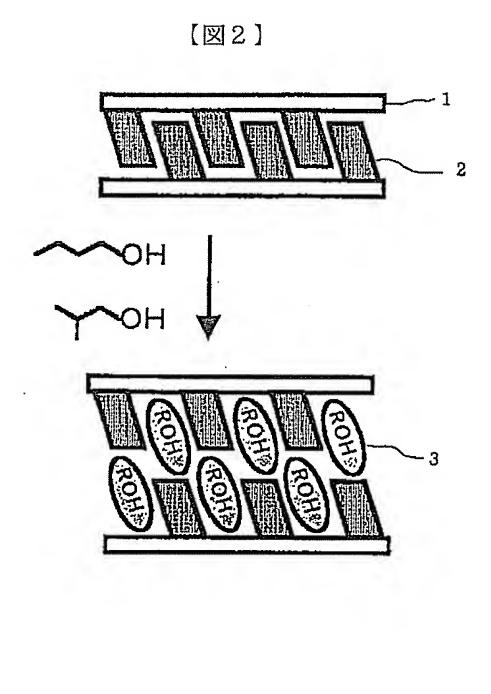
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の多孔質層状珪酸の化学構造を模式的に示す図である。

40 【図2】本発明の多孔質層状珪酸にアルコールが吸着される状態を模式的に示す図である。

【符号の説明】

- 1 層状珪酸
- 2 シラノール基
- 3 アルコール



フロントページの続き

(72)発明者 宮部 慎介

東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

F ターム(参考) 4G066 AA22B AA30B AB09D AB18D AB19D AD20B BA31 BA38 CA56 DA09 4G073 BA02 BA05 BA63 BB48 BB57 BB58 BB63 BD11 CA06 FC17

FC19 FD08 UA06